

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-112066

(43)Date of publication of application : 30.05.1986

(51)Int.Cl. C07D303/24
C07D301/28
C08G 59/06

(21)Application number : 59-232798

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 05.11.1984

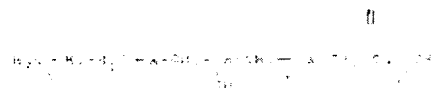
(72)Inventor : YAMAMOTO MINORU
KUNITAKE YUJI

(54) PRODUCTION OF EPOXY RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an epoxy resin having low viscosity and giving a cured product having excellent heat-resistance and electrical properties, by reacting a specific 1,1-bis(dimethylhydroxyphenyl)alkane with epihalohydrin and/or dihalohydrin.

CONSTITUTION: 1mol of the compound of formula I (R is H or CH₃) is made to react with about 4.5W40mol of epihalohydrin and/or dihalohydrin, preferably in the presence of an etherifying catalyst, and the obtained etherification product is dehalogenated with an alkaline compound to obtain an epoxy resin of formula II (X is group of formula III; n is a rational number of from 0 to about 10) having an epoxy equivalent of preferably about 190W220, and especially a viscosity of about 3,000W9,000 at 25° C, in high yield. Since the resin has low viscosity, it can be operated easily even at a high molecular weight, and the cured product has high heat-resistance exceeding that of the cured product of a bis-A type epoxy resin. It has excellent electrical properties because of its low boiling water absorptivity.



AN 1986-179264 [198628] WPIDS Full-text
DNC C1986-077218 [199321]
TI Epoxy* resin production - by reacting bis-(dimethyl hydroxyphenyl) (m) ethane
with epihalohydrin and/or di:hydro:hydrin
DC A21; E13
IN KUNITAKE Y; YAMAMOTO M
PA (DNIN-C) DAINIPPON INK & CHEM KK
CYC 1
PI JP 61112066 A 19860530 (198628)* JA 7[0] <--
ADT JP 61112066 A JP 1984-232798 19841105
PRAI JP 1984-232798 19841105
IPCR C07D0301-00 [I,C]; C07D0301-28 [I,A]; C07D0303-00 [I,C]; C07D0303-24
[I,A]; C08G0059-00 [I,A]; C08G0059-00 [I,C]; C08G0059-06 [I,A]
FCL C07D0301-28; C07D0303-24; C08G0059-00 NHJ; C08G0059-06
FTRM 4C048; 4J036; 4J036/AA05; 4J036/AD04; 4J036/AD08; 4J036/BA02; 4J036/JA01;
4J036/JA06; 4C048/JJ03
AB JP 61112066 A UPAB: 20050425
Preparation of epoxy resin of formula (I) comprises reacting 1,1-bis(dimethyl
hydroxyphenyl)methane and/or 1,1-bis(dimethylhydroxyphenyl)ethane of formula (II)
with epihalohydrin and/or dihalohydrin. In the formulae, X is gp.(III) (where R
is H or methyl) and n is 0-10. Epihalohydrin is e.g. epichlorohydrin or epibromohydrin
and dihalohydrin is e.g. 1,3-dichloro-2-propanol, 2,3-dichloro-1 propanol or
1,3-dibromo-2-propanol.
ADVANTAGE - Process gives high yield (6-15 times as much as bisphenol F) and epoxy
resin obtd. has low viscosity and low boiling water absorbing capacity, and the
enhanced thermal resistance such as high thermal deformation temperature
FS CPI
MC CPI: A05-A02; E07-A03B

AN 106:33968 CA ~~Full-text~~

OREF 106:5706h,5707a

TI Epoxy resins

IN Yamamoto, Minoru; Kunitake, Yuji

PA Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.

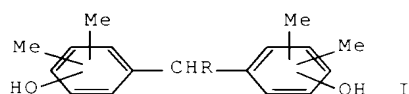
CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 61112066	A	19860530	JP 1984-232798	19841105 <--
PRAI	JP 1984-232798		19841105		
GI					



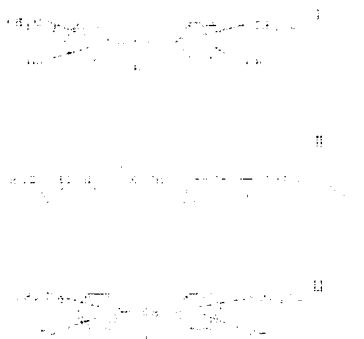
AB Copolymers of the alkylidenediphenols I (R = H, Me) with epihalohydrins and/or dihalohydrins are useful as coatings, adhesives, and impregnants. Thus, 243 g 2,6-xylenol-HCHO condensate was polymerized with 924 g epichlorohydrin in the presence of aqueous NaOH to give 355 g epoxy resin (epoxy equivalent 195) and cured with other additives at 120-150° for 2 h, giving heat distortion temperature 117.0° and bending strength 14.0 kg/cm²; vs. 104.0, and 12.8 resp., for bisphenol F epoxy resin.

PRODUCTION OF EPOXY RESIN

Publication number: JP61112066 (A)
Publication date: 1986-05-30
Inventor(s): YAMAMOTO MINORU; KUNITAKE YUJI +
Applicant(s): DAINIPPON INK & CHEMICALS +
Classification:
- international: C07D301/28; C07D303/24; C08G59/00; C08G59/06; C07D301/00; C07D303/00; C08G59/00; (IPC1-7): C07D301/28; C07D303/24; C08G59/06
- European:
Application number: JP19840232798 19841105
Priority number(s): JP19840232798 19841105

Abstract of JP 61112066 (A)

PURPOSE:To obtain an epoxy resin having low viscosity and giving a cured product having excellent heat-resistance and electrical properties, by reacting a specific 1,1-bis (dimethylhydroxyphenyl)alkane with epihalohydrin and/or dihalohydrin. **CONSTITUTION:**1mol of the compound of formula I (R is H or CH₃) is made to react with about 4.5-40mol of epihalohydrin and/or dihalohydrin, preferably in the presence of an etherifying catalyst, and the obtained etherification product is dehalogenated with an alkaline compound to obtain an epoxy resin of formula II (X is group of formula III; n is a rational number of from 0 to about 10) having an epoxy equivalent of preferably about 190-220, and especially a viscosity of about 3,000-9,000 at 25 deg.C, in high yield. Since the resin has low viscosity, it can be operated easily even at a high molecular weight, and the cured product has high heat-resistance exceeding that of the cured product of a bis-A type epoxy resin. It has excellent electrical properties because of its low boiling water absorptivity.



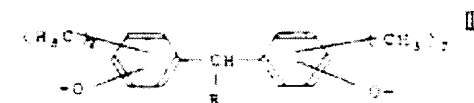
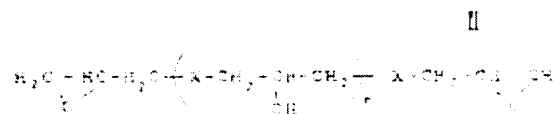
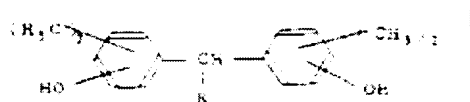
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

2) Family number: 8552622 (JP61112066A)

Title: PRODUCTION OF EPOXY RESIN

Abstract:

Source: JP61112066A PURPOSE: To obtain an epoxy resin having low viscosity and giving a cured product having excellent heat-resistance and electrical properties, by reacting a specific 1,1-bis(dimethylhydroxyphenyl)alkane with epihalohydrin and/or dihalohydrin. CONSTITUTION: 1mol of the compound of formula I (R is H or CH₃) is made to react with about 4.5W40mol of epihalohydrin and/or dihalohydrin, preferably in the presence of an etherifying catalyst, and the obtained etherification product is dehalogenated with an alkaline compound to obtain an epoxy resin of formula II (X is group of formula III; n is a rational number of from 0 to about 10) having an epoxy equivalent of preferably about 190W220, and especially a viscosity of about 3,000W9,000 at 25 degrees centigrade, in high yield. Since the resin has low viscosity, it can be operated easily even at a high molecular weight, and the cured product has high heat-resistance exceeding that of the cured product of a bis-A type epoxy resin. It has excellent electrical properties because of its low boiling water absorptivity.



International class (IPC 8-9): C07D301/23

C07D303/24 C08G59/00

C08G59/06 (Advanced/Invention);

C07D301/00 C07D303/00

C08G59/00 (Core/Invention)

International class (IPC 1-7): C07D301/23 C07D303/24 C08G59/06

Family:	Publication number	Publication date	Application number	Application date
	JP61112066 A2	19860530	JP19840232798	19841105

Priority: JP19840232798 19841105

Assignee(s): (std): DAINIPPON INK AND CHEMICALS

Assignee(s): DAINIPPON INK AND CHEM INC

Inventor(s): (std): KUNITAKE YUJI ; YAMAMOTO MINORU

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-112066

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986) 5月30日

C 07 D 303/24

6640-4C

301/28

6640-4C

C 08 G 59/06

6946-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 エポキシ樹脂の製法

⑯ 特 願 昭59-232798

⑰ 出 願 昭59(1984)11月5日

⑱ 発 明 者 山 本 実 市原市若宮6-2-7

⑲ 発 明 者 国 武 憂 聖 千葉市千草台1-15-401

⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社

㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

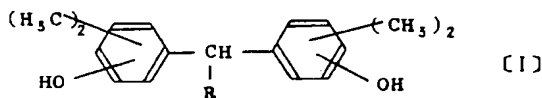
明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂の製法

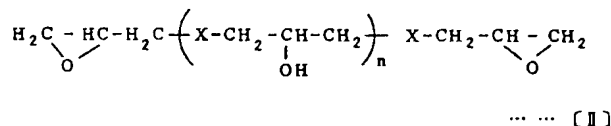
2. 特許請求の範囲

1. 一般式

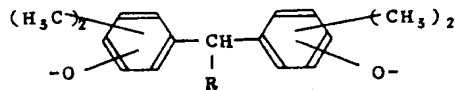


〔但し、式中の R は水素原子またはメチル基を表わすものとする。〕

で示される 1,1-ビス(ジメチル・ヒドロキシフェニル)メタンおよび/または 1,1-ビス(ジメチル・ヒドロキシフェニル)エタンと、エピハロヒドリンおよび/またはジハロヒドリンとを反応せしめることを特徴とする、実質的に一般式



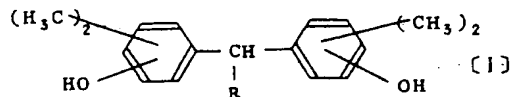
〔但し、式中の X は



〔但し、式中の R は水素原子またはメチル基を表わすものとする。〕
なる基を表わし、n は 0 から約 10 までの有理数であるものとする。

で示される構造を有するエポキシ樹脂の製法。

2. 前記した一般式

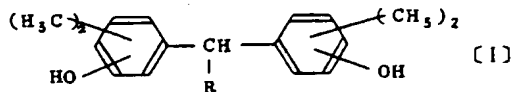


〔但し、式中の R は前出の通り。〕

で示される 1,1-ビス(ジメチル・ヒドロキシフェニル)メタンおよび/または 1,1-ビス(ジメチル・ヒドロキシフェニル)エタンの 1 モルに対して、エピハロヒドリンおよび/またはジハロヒドリンの約 4.5 ~ 約 40 モルを使用することを特

数とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

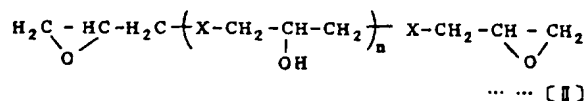
3. 前記した一般式



[但し、式中のRは前出の通り。]

で示される1,1-ビス(ジメチル・ヒドロキシフェニル)メタンおよび/または1,1-ビス(ジメチル・ヒドロキシフェニル)エタンとエピハロヒドリンとをエーテル化触媒の存在下に反応せしめる工程と、次いでかくして得られるエーテル化生成物をアルカリ化合物により脱ハロゲン化せしめる工程とから成ることを特徴とする、特許請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

4. 前記した実質的に一般式



[但し、Xおよびnはそれぞれ前出の通り。]

用途を有する、特定の二価フェノール類とエピハロヒドリンおよび/またはジハロヒドリンとの反応によるエポキシ樹脂の製法に関する。

エポキシ樹脂は、各種タイプのものが工業的に生産され、かつ販売されているが、就中、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称:「ビスフェノールA」)のジグリシジルエーテル(以下、ビスA型エポキシ樹脂と略記する。)が汎用のエポキシ樹脂であることは言うまでもない。常温で流動性を有する液状のものは、作業上の利点を有し、しかも硬化剤を用いて得られる硬化物が塗料、接着剤、電気絶縁材料、その他諸種の用途に使用されていることは周知である。

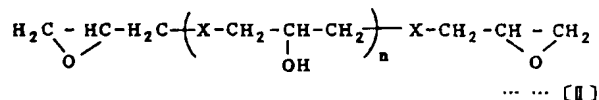
[従来の技術および発明が解決しようとする問題点]

ところで、常温で液状のエポキシ樹脂は、一般に、粘度が高いという欠点を内在している。

エピクロルヒドリンの使用量の増加に伴って分子量が低下し、かつ粘度も低下することが知られてはいるけれども、25℃における粘度として約7,000 cps.が限度であって、それ以下に止める

で示される構造を有するエポキシ樹脂が、約190~約220なるエポキシ当量を有するものであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項ないし第3項に記載の方法。

5. 前記した実質的に一般式



[但し、式中のXおよびnはそれぞれ前出の通り。]

で示される構造を有するエポキシ樹脂が、約190~約220なるエポキシ当量を有し、かつ25℃における粘度として約3,000~約9,000 cps.を有するものであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項ないし第3項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は特定の二価フェノール類を用いる新規にして有用なるエポキシ樹脂の製法に関し、さらに詳細には、塗料、接着剤、含浸剤などの広範な

ことは難事である。

また、液状のビスA型エポキシ樹脂は結晶化し易いために、とくに冬場には結晶化して全く流動性を失い、したがって商品としての価値さえ失うものである。

そこで、かかる液状ビスA型エポキシ樹脂の粘度を低下させる目的で、ブチルグリシジルエーテルやフェニルグリシジルエーテルなどの低粘度の反応性希釈剤が併用されてもいるが、これらの希釈剤の使用による場合は、必然的に、硬化物の機械的強度の低下や耐熱性の低下などの如き、この種の液状ビスA型エポキシ樹脂硬化物本来の物性の低下を伴うものである。

また、液状ビスA型エポキシ樹脂の硬化物の性質を相当部分保持した上に、低粘度であるエポキシ樹脂としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(通称:「ビスフェノールF」)のジグリシジルエーテル(以下、ビスF型エポキシ樹脂と略記する。)が知られている。

このビスF型エポキシ樹脂は、エポキシ当量が

約180である場合に、25℃における粘度が3,000 cpa. という低粘度物であるけれども、その硬化物の物性としては、前述した液状ビスA型エポキシ樹脂と相当に類似するものの、耐熱性が低いという重大な欠点を有している。

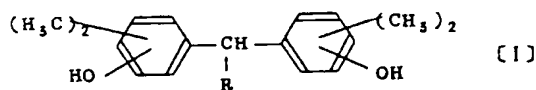
因みに、硬化剤としてトリエチレンテトラミンを使用した場合には、日本化学工業協会発行の「日化協月報」第29頁(1975年10月号)の記載によれば、このビスF型エポキシ樹脂の硬化物の熱変形温度は104℃であって、対するビスA型エポキシ樹脂硬化物のそれが121℃であるのに比して可成り低い。

したがって、こうしたビスF型エポキシ樹脂の欠点は、当該樹脂の粘度が低いという長所があるにも拘らず、ビスA型エポキシ樹脂と同等の耐熱性が要求されるような用途への適用は自ずと限界があった。

加えて、当のビスフェノールFは対者たるビスフェノールAと比較して価格が高くなるというの、また工業上の欠点の一つとなっている。

結果、従来のビスフェノールAやビスフェノールFなどとは異種のビス(ジメチル・ヒドロキシフェニル)アルカン類という特定の二価フェノール類を用いることにより、前述したビスフェノールA型エポキシ樹脂の硬化物に見られる如き高い熱変形温度およびその他の長所を生かしつつ、低粘度であり、しかも生産効率の高いエポキシ樹脂が得られることを見出し、これによって長年の懸案であった要求を完全に満たすことのできる有用な樹脂を見出すに及んで、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は一般式



〔但し、式中のRは水素原子またはメチル基を表わすものとする。〕

で示される1,1-ビス(ジメチル・ヒドロキシフェニル)メタンおよび/または1,1-ビス(ジメ

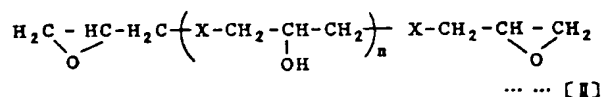
通常、かかるビスフェノールFはフェノールにホルムアルデヒド水溶液(通称：ホルマリン)を酸性触媒の存在下で添加して反応せしめて得られるものであるが、ホルムアルデヒドに対してフェノールを大過剰に――例として、ホルムアルデヒドの1モルに対してフェノールが20～30モルとなる割合で――使用しないと、純度の高いビスフェノールFは得られない。

かくして、反応終了後の組成は大約、フェノール85～95重量%、ビスフェノールF 5.5～14重量%、三核体以上のフェノールノボラック分0.4～3.5重量%であり、そこでこの未反応フェノールを蒸留して回収するためにユーティリティ・コストが上昇し、したがってパツタ当りの生産効率が非常に低くなる結果、ビスフェノールAに比して価格が高くなるという欠点が存在することとなる。

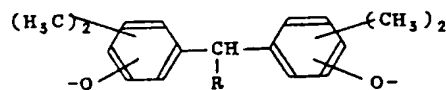
〔問題点を解決するための手段〕

しかるに、本発明者らは上述した如き従来技術における種々の欠点の存在に鑑みて鋭意研究した

テル・ヒドロキシフェニル)エタンと、エピヘロヒドリンおよび/またはジヘロヒドリンとを反応せしめることから成る、実質的に一般式



但し、式中のXは



〔但し、両式中のRは前出の通り。〕

なる基を表わし、nは0から約10までの有理数であるものとする。

で示される構造を有するエポキシ樹脂の製法を提供するものである。

ここにおいて、前掲の一般式〔I〕で示されるようなビス(ジメチル・ヒドロキシフェニル)アルカン型二価フェノール類として代表的な化合物を例示すれば、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル-2,3-ジメチル)メタン、1,1-ビス(4-

ヒドロキシフェニル-2,3-ジメチル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル-3,6-ジメチル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル-3,6-ジメチル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル-2,6-ジメチル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル-2,6-ジメチル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル-4,5-ジメチル)メタンもしくは1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル-4,5-ジメチル)エタン；または1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(2,3-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(2,3-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(3,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(3,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(2,6-

ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(2,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(4,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)メタンもしくは1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(4,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)エタンなどであるが、そのうちでも1,1-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタンもしくは1,1-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンまたは1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)メタンもしくは1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)エタンが特に好ましいものとして挙げられる。

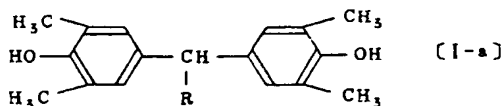
他方、前記したエピハロヒドリンとして代表的なものにはエピクロルヒドリンまたはエピブロムヒドリンがあり、また前記したジハロヒドリンと

して代表的なものには1,3-ジクロル-2-プロパノールもしくは2,3-ジクロル-1-プロパノールまたは1,3-ジブロム-2-プロパノールもしくは2,3-ジブロム-1-プロパノールがあるが、就中、エピクロルヒドリンが好ましい。

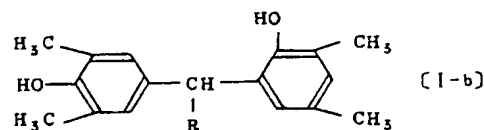
そして、これらエピハロヒドリンおよび/またはジハロヒドリンの使用量としては、前掲した如き各種の二価フェノール類の1モルに対して約4.5モル以上、好ましくは約5～約40モルなる割合が適当である。

以上に掲げられた諸原料を用いて本発明の目的物たるエポキシ樹脂を調製するには、常法に従って行なえばよく、何ら制限を受けるものではない。

しかし、エピハロヒドリンを用いる場合には、公知慣用のエーテル化触媒を用いて、まず前掲した二価フェノール類、とりわけ一般式



および/または一般式



〔但し、両式中のRは前出の通り。〕

とエピハロヒドリンとを反応させ、次いでかくして得られるエーテル化生成物を公知慣用のアルカリ化合物により脱ハロゲン化せしめるという方法によるのが望ましい。

そして、上記したエーテル化触媒として代表的なものにはトリメチルアミンもしくはトリエチルアミンの如き第三級アミン類；トリブチルホスフィンもしくはトリフェニルホスフィンの如き第三級ホスフィン類；または塩化テトラメチルアンモニウムもしくは臭化テトラメチルアンモニウムの如き第四級アンモニウム塩類などがあるし、他方、上記したアルカリ化合物として代表的なものには水酸化リチウム、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの如きアルカリ金属の水酸化物などがある。

る。

かくして、本発明の方法により得られるエポキシ樹脂は、実質的に前掲の一般式〔I〕で示されるような構造を有するものが望ましく、特に約190～約220なるエポキシ当量を有するものが望ましい。

さらに望ましいエポキシ樹脂は、約190～約220なるエポキシ当量を有すると同時に、25℃における粘度が約3,000～約9,000、好ましくは約3,000～5,000なる範囲内に存するものである。

また前述したように、本発明方法に従って得られる樹脂の中で特に好ましいものは、エピハロヒドリンとしてエピクロルヒドリンを用い、他方、二価フェノール類として前掲した一般式〔I-a〕で示される1,1-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタンおよび/または1,1-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、あるいは前掲した一般式〔I-b〕で示される1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェ

ニル)-1-(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)メタンおよび/または1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)エタンを用いて得られるエポキシ樹脂であるが、さらに望ましくは、二価フェノール類として前掲した一般式〔I-a〕で示されるビス(ジメチル・ヒドロキシフェニル)アルカン類を用い、他方、エピハロヒドリンとしてエピクロルヒドリンを用いて得られる樹脂と、二価フェノール類として前掲の一般式〔I-b〕で示されるビス(ジメチル・ヒドロキシフェニル)アルカン類を用い、他方、エピハロヒドリンとしてエピクロルヒドリンを用いて得られる樹脂との混合使用による場合である。

〔実施例〕

次に、本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。

実施例1

2,6-キシレノールの24.4gに3.7gホルマリンの8.1gを加え、さらにn-ブタノールの

3.0g、そして硫酸触媒の2gを順次添加して

85℃で20時間反応させたのち脱水し、脱ブタノールを行ない、次いで減圧下で2,6-キシレノールを回収して、2,6-キシレノールとホルムアルデヒドとの縮合物の24.3gを得た。

しかるのち、この縮合物に9.24gのエピクロルヒドリンを仕込み、80℃で水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、滴下終了後も同温度に10時間保持して反応を続行し、エピクロルヒドリンを回収して、目的とするエポキシ樹脂の35.5gを得た。

この樹脂のエポキシ当量は195であり、25℃における粘度(ブルック・フィールド; 以下同様)は4,900 cps. であった。

以下、これを「ER-1」と略記する。

実施例2

硫酸の代わりに、触媒として5gの水酸化ナトリウムを用い、かつ95℃で20時間反応を行なうように変更した以外は、実施例1と同様にして反応させたのち、50gのメチルイソブチルケトンを加え、次いで塩酸で水酸化ナトリウムを中和

し、しかるのち水洗を行なった。

水洗後はn-ブタノールおよびメチルイソブチルケトンで回収し、次いで真空下で2,6-キシレノールを回収して、2,6-キシレノールとホルムアルデヒドとの縮合物の24.3gを得た。

以後も実施例1と同様にエポキシ化せしめて、エポキシ当量が187で、かつ粘度が5,000 cps. なる目的のエポキシ樹脂を得た。

実施例3

2,6-キシレノールの24.4gに、4.4gのアセトアルデヒドを含有する水の50gを加え、さらに3.0gのn-ブタノールを、そして5gの塩酸を順次加えて、90℃で5時間反応せしめた。

以後は実施例2と同様に処理して、2,6-キシレノールとアセトアルデヒドとの縮合物23.0gを得た。

この縮合物を用いるように変更した以外は、実施例1と同様にして、目的とするエポキシ樹脂を得た。

この樹脂のエポキシ当量は197であり、かつ

粘度は 3,900 cps. であった。

以下、これを「ER-2」と略記する。

実施例 4

200g の 2,6-キシレノールに 44g の 2,4-キシレノールを加え、さらに 37g ホルマリンの 81g を、そして 2g の過酸を順次加えて 120℃ で 3 時間反応させ、反応終了後に未反応の 2,6-キシレノールおよび 2,4-キシレノールを回収して、2,6-キシレノールと 2,4-キシレノールとのホルムアルデヒド縮合物の 243g を得た。

次いで、この縮合物を用いるように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、エポキシ当量が 189 で、かつ粘度が 4,300 cps. なる目的エポキシ樹脂の 350g を得た。

実施例 5

200g の 2,6-キシレノールに 44g の 2,4-キシレノールを加え、さらに 44g のアセトアルデヒドを含む水溶液の 94g を、そして 2g の過酸を順次加えて 120℃ で 4 時間反応させ、反応終了後に未反応のそれぞれ 2,6-および 2,4-

のエピクロルヒドリンを仕込み、2g の塩化トリエチルベンジルアンモニウムが存在下に同温度で 10 時間反応せしめ、さらに 20g 水酸化ナトリウム水溶液を滴下して 80℃ で反応せしめたのち、水洗して目的とするエポキシ樹脂の 340g を得た。

このエポキシ樹脂はエポキシ当量が 193 で、かつ粘度が 3,400 cps. なるものであった。

実施例 7

エピクロルヒドリンの代わりに、1,289g のジクロルヒドリンを使用するように変更した以外は、実施例 4 と同様にしてエポキシ当量が 190 で、かつ粘度が 4,300 cps. なる目的樹脂の 350g を得た。

実施例 8

エピクロルヒドリンの代わりに、1,368g のエピブromヒドリンを使用するように変更した以外は、実施例 5 と同様にしてエポキシ当量が 195 で、かつ粘度が 3,700 cps. なる目的樹脂の 350g を得た。

キシレノールを回収して、2,6-キシレノールおよび 2,4-キシレノールとアセトアルデヒドとの縮合物の 230g を得た。

次いで、この縮合物に 924g のエピクロルヒドリンを仕込んで 40℃ で水酸化ナトリウム水溶液を滴下したのち、同温度に 8 時間保持して反応を続行させ、さらに 80℃ で 5 時間反応せしめ、しかるのちエピクロルヒドリンを回収して、エポキシ当量が 196 で、粘度が 3,700 cps. なる目的エポキシ樹脂の 352g を得た。

実施例 6

200g の 2,6-キシレノールに 44g の 2,4-キシレノールを加え、さらに 22g のアセトアルデヒドを含む水溶液の 47g と 2g の過酸とを順次加えて、120℃ で 4 時間反応せしめ、次いで 90℃ に冷却して 37g ホルマリンの 40.5g を添加し、120℃ で 3 時間反応せしめ、しかるのち未反応の 2,6-および 2,4-キシレノールを回収して 240g の縮合物を得た。

次いで、この縮合物に対して 60℃ で 924g

以上の各実施例および比較例で得られたそれぞれの樹脂の 100 重量部に対して、硬化剤として無水メチルナジック酸 (MNA) を、および硬化促進剤としてベンジルジメチルアミン (BD) を第 1 表に示される化学量論的割合で各別に配合して得られた樹脂組成物を、120℃ で 1 時間、さらに 150℃ で 1 時間なる条件で加熱硬化せしめて、各種の硬化物を得た。

次いで、それぞれの硬化物について JIS K-6911 に従って性能 (硬化物性) を評価した。

それらの結果は同表にまとめて示す。

なお、同表にはエポキシ樹脂の性状値としてエポキシ当量と粘度とを併記しておく。

第 1 表

		実 施 例				比 較 例	
		1	2	3	4	1	2
使用したエポキシ樹脂		ER-1	ER-2	ER-1/ER-2 =1/1(重量比)	ER-3 ^{注1)}	ビスF型エポキシ樹脂	ビスA型エポキシ樹脂
性 状 値	粘 度 (cps.)	4,900	3,900	4,200	4,700	3,000	12,000
	エポキシ当量 (g/equiv.)	195	197	196	197	172	189
配 合 比	エポキシ樹脂	100				100	
	MNA/B D 注2)	76/2				80/2	78/2
硬 化 物 性	熱変形温度 (℃)	117.0	121.0	120.0	122.0	104.0	116.0
	硬 度 (パーコール)	27	30	28	27	23	27
	曲 げ 強 さ (kg/cm ²)	14.0	14.2	13.8	13.2	12.8	14.3
	煮沸吸水率 (%)	0.24	0.21	0.22	0.28	0.38	0.36

注1) 実施例4に準じて、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)メタンより調製したエポキシ樹脂を用いた。

2) エポキシ樹脂の100重量部に対するそれぞれMNAおよびBDの重量部数を表示した。

〔発明の効果〕

2,6-キシレノールや2,4-キシレノールなどの特定のフェノール類から誘導される二価フェノール類を原料としているために、かかる二価フェノール類を収得する段階で、フェノール類とホルムアルデヒドとの反応によって得られるものは二核体までに止まり、三核体以上のいわゆるノボラックは全く得られなく、したがってパッチ当りの収量は、ビスフェノールFに比して6~15倍という極めて高い収量(収率)となる。

また、前掲した第1表の結果からも明らかなように、本発明方法により得られるエポキシ樹脂の粘度は、エポキシ当量が大きくなっても、つまり分子量が增大しても低いために作業上、有利であるし、かくして本発明方法により得られたエポキシ樹脂の硬化物は、ビスA型エポキシ樹脂硬化物を凌駕するほどの高い熱変形温度を有する、つまりすぐれた耐熱性を示すものであることが知れる。

さらに、本発明方法により得られるエポキシ樹脂の硬化物は、ビスF型およびビスA型エポキシ

樹脂硬化物に比して煮沸吸水率が低く、したがって電気特性も良好であることが知れる。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利